

# 1,1-Disubstituierte 1-Germa-3,5-disila-2,4,6-triazacyclohexane

## 153. Mitt. über Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen

Mensendieck, Detlef  
Wannagat, Ulrich

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 34, 1982,  
S.213-221



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

## 1,1-Disubstituierte 1-Germa-3,5-disila-2,4,6-triazacyclohexane

(153. Mitt. über Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen<sup>1</sup>))

Von **Detlef Mensendieck** und **Ulrich Wannagat\***, Braunschweig

(Eingegangen am 1.11.1982)

### Summary

*1,1-Disubstituted 1-Germa-3,5-disila-2,4,6-triazacyclohexanes.  
Chemistry of Silicon-nitrogen Compounds. CLIII.*

Preparation of several 1,1-disubstituted germadisilatriazacyclohexanes from bis-(methylamino)pentamethyldisilazane (I) and different (alkyl)chlorogermanes as well as reactions of (Ge)chloro substituted ring compounds with alcohols, amines, Grignard reagents and organolithium compounds were studied as shown in scheme 1. Properties and proof of structure of the new compounds are given (cf. tables 1 and 2), partly in comparison with similar reactions of 1,1-dichlorosubstituted cyclo[6]trisilazane (X1) and cyclo[5]germadisiladiazane (Y1).

### Zusammenfassung

Die Darstellung mehrerer 1,1-disubstituierter Germadisilatriazacyclohexane aus Bis(methylamino)pentamethyldisilazan (I) und verschiedenen (Alkyl)Chlorgermanen wie durch Reaktion (Ge)chlorsubstituierter Ringverbindungen mit Alkoholen, Aminen, Grignard-Reagentien und Organolithiumverbindungen wurde wie in Schema 1 aufgezeigt studiert. Eigenschaften und Strukturbeweise der neuen Verbindungen werden mitgeteilt (vgl. Tab. 1 und 2), Vergleiche zu ähnlichen Reaktionen 1,1-dichlor-substituierter Cyclo[6]trisilazane (X1) und Cyclo[5]germadisiladiazane (Y1) gezogen.

### 1. Einführung

In Fortführung unserer ausgedehnten Untersuchungen über „Hetero“cyclosilazane (SiN-gliedrige Ringsysteme mit einem weiteren Element als Ringglied) berichten wir über das permethylierte sechsgliedrige Germadisilatriazacyclohexan (= Cyclo-1-germa-3,5-disila-2,4,6-triazan) mit variierten Substituenten in 1,1-Stellung (vgl. Skizze 1). Uns interessierte dabei, ob sich die 1,1-Dichlorverbindung **A1** im Reaktionsverhalten eher dem entsprechenden 1,1-Dichlorcyclo[6]trisilazan **X1**<sup>2</sup>) – mit seiner

\* Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig (West-Germany), Pockelstraße 4.

Chemical reaction scheme for the synthesis of various digermasilanes from digermasilane I. The scheme shows two main pathways starting from digermasilane I (a digermasilane with two methyl groups on each silicon and two hydrogen atoms on each nitrogen).

**Pathway (1):** Reaction of I with  $\text{GeCl}_4$  (2 d) yields digermasilane A1 (with two chlorine atoms on each germanium).

**Pathway (2):** Reaction of I with  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2/2(\text{d})$  and  $2 \text{ BuLi}/(\text{c})$  yields digermasilane F1 (with two methyl groups on each germanium).

**Reactions of A1:**

- (3) +  $\text{et}_2\text{GeCl}_2$  (2 d) → F2
- (4) +  $2 \text{ BuLi}/(\text{c})$  → F3
- (5) +  $\text{bu}_2\text{GeCl}_2$  (2 d) → G1
- (6) +  $\text{etGeCl}_3/2(\text{a})$  → G2
- (7) +  $\text{me}_2\text{NH}$  (b) → H2
- (8) +  $2 \text{ MeMgI}$  → H3
- (9) +  $2 \text{ etMgBr}$  → H4
- (10) +  $2 \text{ ROH}/2(\text{a})$  → B1 (R = me), B2 (R = et)
- (11) +  $\text{R}_2\text{NH}/(\text{b})$  → C1, C2
- (12) +  $2 \text{ LiNet}_2$  → D1, D2
- (13) +  $2 \text{ R}_2\text{NH}/2(\text{b})$  → E1 (R = me), E2 (R = et), E3 (R =  $\text{C}_{\text{Hx}}$ ), E4 (R = ph)
- (14) +  $2 \text{ RNH}_2/2(\text{b})$  → H1
- (15) +  $2 \text{ RNH}_2/2(\text{d})$  → H3

**Reactions of F1:**

- (1) +  $\text{GeCl}_4$  (2 d) → A1
- (2) +  $\text{me}_2\text{GeCl}_2/2(\text{d})$  and  $2 \text{ BuLi}/(\text{c})$  → F1

**Reactions of F2:**

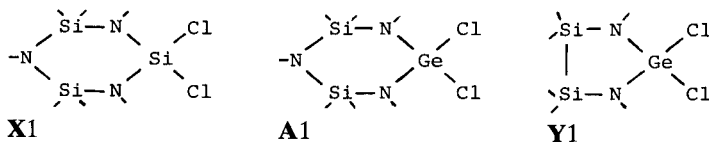
- (3) +  $\text{et}_2\text{GeCl}_2$  (2 d) → F2

**Reactions of F3:**

- (4) +  $2 \text{ BuLi}/(\text{c})$  → F3

me = Methyl et = Ethyl bu = Butyl C<sub>hx</sub> = Cyclohexyl ph = Phenyl

erschweren Aminsubstitution – oder aber dem ebenfalls bereits ausführlicher untersuchten fünfgliedrigen 1,1-Dichlorcyclogermadisiladiazan **Y1**<sup>3)</sup> anschließen würde.



freie Valenzen = Methyl

## 2. Darstellung und Reaktionen

**A1** hatten wir bereits früher von Bis(methylamino)pentamethyldisilazan (**I**) und Germaniumtetrachlorid ausgehend mit Triethylamin als Chlorwasserstofffänger hergestellt<sup>4)</sup>. Da sich das dabei bildende Triethylammoniumchlorid nur schlecht abtrennen ließ und bis in die Destillationen hin verschleppt wurde, wählten wir hier die Darstellung durch vorhergehende Metallierung von **I** (Rk. 1).

Versuche, das Cl in **A1** durch Elemente der 4. bis 6. Hauptgruppe zu substituieren, zeigten wechselnde Erfolge.

Alkoholyse mit Methanol oder Ethanol zu **B1** und **B2** war selbst dann noch erfolgreich – allerdings nur in mäßiger Ausbeute –, wenn der Alkohol vorgelegt und **A1** hinzugetropft wurde (Rk. 10), obwohl hierbei mit einer alkoholischen Spaltung der SiN- und GeN-Bindungen gerechnet werden mußte. Die umgekehrte Reaktionsführung hatte bei der Alkoholyse von **Y1** auch nur zu Ausbeuten um 50% geführt<sup>3)</sup>; **X1** läßt sich dagegen ohne Schwierigkeiten alkoxy substituieren<sup>5)</sup>. Die schonende Hydrolyse von **A1** in Gegenwart von Triethylamin ergab leider nicht die erhofften Spirane mit einem GeO<sub>2</sub>Ge-Vierring oder einem (GeO)<sub>3</sub>-Sechsring als Grundstruktur.

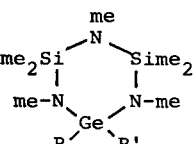
Reaktion mit sekundären Aminen – bei hohen Überschüssen unter milden Bedingungen – führte nur bei Dimethylamin über Rk. 13 zum Bis(dimethylamino)derivat **D1**. Bereits hier lag aber das 1-Chlor-1-dialkylamino-derivat **C1** aus nur teilweiser Aminolyse (Rk. 11) als Nebenprodukt vor. Bei der Umsetzung von Diethylamin war **C2** das einzige zu isolierende Produkt. **D2** konnte nicht gefaßt werden, auch nicht unter Verwendung von lithiiertem Diethylamin (Rk. 12). Da die Ausbeuten bescheiden blieben, ist eine gleichzeitige Aminolyse der SiNSi- bzw. der SiNGe-Ringbindungen in Betracht zu ziehen, zumal die Amine bei der gewählten Reaktionsführung von vornherein in Überschuß vorlagen.

Bei **Y1** war mit Dimethylamin das 1-Chlor-1-dimethylaminoderivat nicht beobachtet worden<sup>3)</sup>; **X1** hatte sich nur mit lithiiertem Dimethylamin zum 1,1-Bis(dimethylamino)derivat umsetzen lassen<sup>2)</sup>.

Primäre Amine führten in ihrer Umsetzung mit **A1** im Falle des Cyclohexylamins und des Anilins nach deren Lithiierung gemäß Rk. 15 zu den zweifach substituierten, gut kristallisierenden Derivaten **E3** und **E4**. Das mit Methylamin über Rk. 14 entstehende **E1** ließ sich jedoch nicht isolieren; es ging bereits bei 30°C durch Kondensation in das Dispiran **Z1** über<sup>6)</sup> (Rk. 16):



**Tabelle 1:***Physikalische Daten der 1,1-Derivate des Heptamethyl-cyclo-1-germa-3,5-disila-2,4,6-triazans*

	R	R'	Lfd. Nr.	Sdp. °C	Torr	Smp. °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>L</sub>		MR <sub>E</sub>		
									ber.	gef.	ber.	gef.	
	Cl	Cl	<b>A1</b>	102	3	45							a)
	Ome	Ome	<b>B1</b>	62	0.01	−13	1.4589	1.154	81.78	80.06	492.5	493.2	
	Oet	Oet	<b>B2</b>	64	0.002		1.4623	1.123	91.07	89.65	533.7	535.4	
	Nme <sub>2</sub>	Cl	<b>C1</b>	60	0.005								
	Net <sub>2</sub>	Cl	<b>C2</b>	67	0.001	38							
	Nme <sub>2</sub>	Nme <sub>2</sub>	<b>D1</b>	74	0.005		1.4762	1.136					
	NHet	NHet	<b>E2</b>	75	0.01		1.5013	1.0168	100.6	105.6	557.1	546.7	
	NH <sup>c</sup> hx	NH <sup>c</sup> hx	<b>E3</b>			75							
	NHph	NHph	<b>E4</b>			69							
	me	me	<b>F1</b>	50	0.15	−15	1.4571	1.0245	79.91	81.39	445.8	446.0	
	et	et	<b>F2</b>	72	0.20		1.4713	1.0571	89.19	88.40	487.0	491.6	
	bu	bu	<b>F3</b>	60	0.001		1.464	1.0226	107.8	105.4	569.4	571.3	b)
	et	Cl	<b>G1</b>	64	0.005		1.4842	1.149	84.55	84.81			
et	Nme <sub>2</sub>	<b>G2</b>	72	0.3		1.4752	1.072	92.59	91.75	520.7	515.1		

a) Lit. 4): Smp. 47°C, Sdp. 99°C/3 Torr; b) Lit. 4): Sdp. 99°C/0.05 Torr,  $n_D^{20}$  1.474,  $d_4^{20}$  1.026

einer GeCl-Bindung (C1, C2, G1) läßt die Hydrolysebereitschaft merklich nach. In inerten organischen Lösungsmitteln sind alle Verbindungen – sicher ihrer „Methylhülle“ wegen – gut löslich.

A1 und vor allem auch E1–4 stellen Synthesepotentiale für die Bildung weiterer anorganischer Ringe dar; über entsprechende Spirane mit Germanium im spiralen Zentrum wird an anderer Stelle berichtet<sup>6)</sup>).

Die Summenformeln der Verbindungen wurden durch *Elementaranalysen* – hauptsächlich C, H, N – belegt (Tab. 2). Deren Genauigkeit war nicht immer befriedigend, ließ aber keine Zweifel an der Zusammensetzung. Im Einklang mit der Molekülgröße waren die kryoskopisch in Benzol ermittelten *Molekulargewichte*, die Molpeaks im *Massenspektrum* (Tab. 2) wie auch die *Molrefraktionen* nach Lorentz-Lorenz (MR<sub>L</sub>) und nach Eisenlohr (MR<sub>E</sub>; Tab. 1). Da bei den letzteren keine authentischen Germanium-Bindungsincrementen vorlagen, wurden in Anlehnung an verstreute Daten (Näheres siehe Diss. Mensendieck<sup>9</sup>), S.179) herangezogen: für MR<sub>L</sub> GeC 2.87, GeCl 7.9, GeN 2.81, GeO 2.3, für MR<sub>E</sub> GeC 25.87, GeCl 31.47, GeN (Ring) 44.10, GeN (offen) 38.77, GeO 31.53. Die Übereinstimmung von berechneten und ermittelten Werten war aber in einzelnen Fällen nicht sonderlich gut.

Die *Protonenresonanzen* spiegeln die angegebenen Konstitutionen in allen Fällen einwandfrei wider. So lagen wie erwartet die SiCH<sub>3</sub>-Signale bei  $\tau=9.65\text{--}9.80$  und die Si-NCH<sub>3</sub>-Si mit  $\tau=7.47\text{--}7.68$  stets höher als die Si-NCH<sub>3</sub>-Ge-Signale bei  $\tau=7.23\text{--}7.43$  ppm. Die Aufspaltung der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Signale im Falle ungleicher Ge-Substi-

**Tabelle 2:**

*Elementaranalytische Daten der 1,1-Derivate des Heptamethyl-cyclo-1-germa-3,5-disila-2,4,6-triazan-Systems*

Lfd. Nr.	Summenformel	Molmasse		%C		%H		%N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
A1	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> GeN <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>		a) b)						
B1	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> GeN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	338.09	342	31.97	31.3	8.05	8.0	12.43	12.4
B2	C <sub>11</sub> H <sub>31</sub> GeN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	366.15	364 367			8.54	8.9	11.48	10.5
C1	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> ClGeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	355.56	355 <sup>c)</sup>						
C2	C <sub>11</sub> H <sub>31</sub> ClGeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	383.61	378 383 <sup>c)</sup>	34.44	34.6	8.15	8.1	14.61	14.6 <sup>e)</sup>
D1	C <sub>11</sub> H <sub>33</sub> GeN <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	364.18	362 365	36.28	35.1	9.13	10.2	19.23	18.6
E2	C <sub>11</sub> H <sub>33</sub> GeN <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	364.18	370 365	36.28	36.2	9.13	9.1	19.23	19.7
E3	C <sub>19</sub> H <sub>45</sub> GeN <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	472.37	465	48.31	47.8	9.60	9.6	14.83	14.7
E4	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> GeN <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	460.27	465 461	49.58	49.4	7.23	7.2	15.22	15.3
F1	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> GeN <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	306.10	300 307	35.32	35.4	8.89	8.9	13.73	14.0
F2	C <sub>11</sub> H <sub>31</sub> GeN <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	334.15	330 335	39.54	38.9	9.35	9.8	12.58	12.5
F3	C <sub>15</sub> H <sub>39</sub> GeN <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	390.26	397 392 <sup>d)</sup>	46.17	46.4	10.07	10.5	10.77	10.8 <sup>f)</sup>
G1	C <sub>9</sub> H <sub>26</sub> ClGeN <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	340.54	338 341	31.74	32.1	7.70	7.9	12.34	12.1
G2	C <sub>11</sub> H <sub>32</sub> GeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	349.17	348 350	37.84	36.5	9.24	9.4	16.05	16.5

a) kryoskopisch in Benzol; b) Hauptisotop M<sup>+</sup> mit Ge=74 und Cl=35; c) M<sup>+</sup>–H; d) M<sup>+</sup>+H; e) %Cl ber. 9.24 gef. 9.4; f) %Si ber. 14.39 gef. 14.1

tuenten (so bei **C2**, **G1**) spricht für ein weitgehend ebenes  $\text{GeSi}_2\text{N}_3$ -Sechsringsystem. Über die speziellen Verhältnisse der  $\text{GeC}_2\text{H}_5$ -Gruppe (in **F2**, **G1** und **G2**), die zu einem  $\text{A}_3\text{B}_2$ -Spektrrentyp führen, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet<sup>8)</sup>.

In den *Infrarotspektren* waren vor allem beweisend sehr lagekonstante Banden [in  $\text{cm}^{-1}$ ] bei  $1255 \pm 5$  vs für die  $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$ , bei  $935 \pm 5$  vs für  $\nu_s\text{SiNSi}$ , bei  $905 \pm 5$  vs für  $\nu_{\text{as}}\text{SiNGe}$ , bei  $1055 \pm 5$  vs für  $\nu\text{CN}$  in sämtlichen Verbindungen sowie bei  $3385 \pm 10$  w für  $\nu\text{NH}$  in den Alkylaminoderivaten **E**.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, und der Bayer AG, Leverkusen, für Sachbeihilfen.

#### 4. Experimenteller Teil

Einzelheiten siehe <sup>9)</sup>. Weitere physikalische und analytische Daten siehe Tabellen 1 und 2.

##### 1,1-Disubstituierte 2,3,3,4,5,5,6-Heptamethyl-cyclo-1-germa-3,5-disila-2,4,6-triazane

**1,1-Dichlor-** (**A1**): (Rk. 1) Man tropft zu 41.1 g (0.2 mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethyl-disilazan (**I**) in 500 ml Petrolether (50/70°C) / Tetrahydrofuran (4:1) (= **PEt**/THF) langsam und unter ständigem Rühren 170 g (0.4 mol) einer 15%igen Lösung von Butyllithium in Hexan, erhitzt dann, bis alles Butan vertrieben ist, und tropft nun bei 20°C 42.8 g (0.2 mol)  $\text{GeCl}_4$  in 200 ml **PEt** hinzu. Nach halbstündigem Erhitzen unter Rückfluß filtriert man den Niederschlag unter Luftausschluß über eine 3–4 cm dicke Natriumsulfatschicht, befreit die gelbliche Flüssigkeit im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand zweimal im Feinvakuum. Ausbeute 48.6 g (70%).

Die Reaktionsführung ist einfacher als bei der Umsetzung von **I** mit  $\text{GeCl}_4$  in Gegenwart von Triethylamin (Ausbeute 68%), bei der sich der Triethylammoniumchloridniederschlag nur schlecht entfernen läßt.

**1,1-Dimethyl-** (**F1**): (Rk. 2) Analog zu Rk. 1 durch Zutropfen von 15 g (0.086 mol) Dichlordimethylgerman in 200 ml Diethylether (= **Et**) zu einem aus 17.67 (0.086 mol) **I** in 200 ml **Et** und 11.02 g (0.172 mol) 15%iger Butyllithiumlösung in Hexan bereiteten lithiierten Reagens und entsprechender Aufarbeitung. Ausbeute 11.8 g (45%).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tau = 7.43$  (s, 6H,  $\text{GeNCH}_3$ ), 7.49 (s, 3H,  $\text{Si}_2\text{NCH}_3$ ), 9.59 (s, 6H,  $\text{GeCH}_3$ ), 9.80 (s, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ). – MS:  $m/e = 307 \text{ M}^+$ , 246 Basispeak.

**1,1-Diethyl-** (**F2**): (Rk. 3) Analog zu **F1** aus 9.65 g (0.047 mol) **I** in 100 ml **Et**, 6.06 g (0.095 mol) Butyllithiumlösung und 12.27 g (0.047 mol) Dichlordiethylgerman in 100 ml **Et**. Ausbeute 10.0 g (63%).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tau = 7.43$  (s, 6H,  $\text{GeNCH}_3$ ), 7.47 (s, 3H,  $\text{Si}_2\text{NCH}_3$ ), 8.8–9.0 (m, 10H,  $\text{C}_2\text{H}_5^8$ ), 9.72 (s, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ). – MS:  $m/e = 335 \text{ M}^+$  (zuzüglich Basispeak).

**1,1-Dibutyl-** (**F3**): (Rk. 4) Zu 12.8 g (0.2 mol) einer 15%igen Lösung von Butyllithium in Hexan tropfen unter starkem Rühren 34.7 g (0.1 mol) **A1**, gelöst in 400 ml **Et**/THF (4:1). Nach halb-



stündigem Erhitzen unter Rückfluß, Filtrieren, Einengen und Feindestillation des Rückstandes fielen 9.0 g (23%) **F3** als farblose Flüssigkeit an. Rk. 5<sup>4</sup>) führt zu besseren Ausbeuten (52%).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 7.34, 7.57 (2s, 9H, NCH<sub>3</sub>), 8.1–8.6 und 8.7–9.3 (2m, 18H, GeC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 9.77 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 392 (M<sup>+</sup> + H), 351 (Basispeak).

**1-Chlor-1-ethyl- (G1):** (Rk. 6) Man tropft unter Rühren 12.3 g (0.06 mol) Trichlor-ethyl-german, in 100 ml Et gelöst, zu einer Lösung von 12.33 g (0.06 mol) **I** und 12.12 g Triethylamin in 300 ml Et/PET (1:1), wobei sofort Triethylammoniumchlorid auszufallen beginnt, erhitzt die Reaktionsmischung noch 0.5 h unter Rückfluß, filtriert, engt im Wasserstrahlvakuum ein und destilliert das Rohprodukt zweimal fraktionierend im Feinvakuum. Ausbeute 4.75 g (23%).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 7.37 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.52 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 8.56–8.62 (q, 2H, CCH<sub>2</sub>), 8.86–8.90 (t, 3H, CCH<sub>3</sub>), 9.74, 9.79 (2s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 341 M<sup>+</sup>, 326 M-CH<sub>3</sub> (Basispeak).

**1-Ethyl-1-dimethylamino- (G2):** (Rk. 7) Man tropft unter Rühren 6.5 g (0.019 mol) **G1**, in 50 ml Et/PET (1:1) gelöst, zu einer auf –20°C gehaltenen Lösung von 1.7 g (0.038 mol) Dimethylamin in 100 ml Et/PET (1:1), wobei sofort Dimethylammoniumchlorid auszufallen beginnt, und arbeitet wie bei **G1** auf. Ausbeute 4.2 g (63%).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 7.22 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 7.39 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.43 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 8.65–8.80 (m, 5H, GeC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 9.70\* (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 350 M<sup>+</sup>, 159 (Basispeak).

**1,1-Bis(methoxy)- (B1):** (Rk. 10) Man tropft unter Rühren 26.5 g (0.077 mol) **A1**, in 200 ml Et gelöst, zu einer Mischung von 4.9 g (0.153 mol) Methanol und 15.46 g (0.153 mol) Triethylamin in 300 ml Et, wobei sofort Triethylammoniumchlorid auszufallen beginnt, und arbeitet wie bei **G1** auf. Ausbeute 3.1 g (12%).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 6.23 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.23 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.49 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 9.65 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 309 M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>, 243 (Basispeak).

**1,1-Bis(ethoxy)- (B2):** Analog **B1** aus 46.55 g (0.135 mol) **A1** in 500 ml Et/PET (1:1) mit 12.35 g (0.27 mol) Ethanol und 27.12 g (0.27 mol) Triethylamin in 300 ml Et. Ausbeute 5.3 g (24%).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 6.16 g (q, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.43 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.68 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 8.78 (t, 6H, CCH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 9.89 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 367 M<sup>+</sup>, 29 (Basispeak).

**1-Chlor-1-dimethylamino- (C1) und 1,1-Bis(dimethylamino)- (D1):** (Rkk. 11, 13) 21.1 g (0.061 mol) **A1**, in 200 ml Et gelöst, tropfen zu einer auf –20°C gehaltenen Lösung von 21.93 g (0.486 mol) Dimethylamin in 300 ml Et. Man arbeitet wie bei **G2** auf. Dabei fallen durch Destillation bei 0.005 Torr und 60°C 0.75 g **C1** (3.5%) sowie bei 74°C 6.0 g **D1** (27%) an, wobei **C1** durchkristallisiert, **D1** aber flüssig bleibt.

<sup>1</sup>H-NMR für **D1** (Benzol):  $\tau$  = 7.28 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.41 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.55 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 9.76 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

MS für **C1**: m/e = 355 (M<sup>+</sup>-H), 83 (Basispeak).

MS für **D1**: m/e = 365 M<sup>+</sup>, 59 (Basispeak).

**1-Chlor-1-diethylamino- (C2):** Analog Rkk. 11/13 aus 19.53 g (0.056 mol) **A1** in 300 ml Et und 22.35 g (0.306 mol) Diethylamin in 300 ml Et. Bei der Feindestillation bei 0.001 Torr destil-

\* in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> Signale bei  $\tau$  = 9.61 und 9.63 (2s, 12H, SiCH<sub>3</sub>)

lieren bei 66–68°C nur 5.0 g (24%) **C2**; es ließ sich kein 1,1-Bis(diethylamino)derivat **D2** isolieren.

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 6.84 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>C), 7.27 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.51 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 8.79 (t, 6H, CCH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H</sub> = 6.6 Hz), 9.64, 9.69 (2s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 383 (M<sup>+</sup>-H), 202 (Basispeak).

**1,1-Bis(ethylamino)- (E2):** (Rk. 14) Man tropft 17.4 g (0.05 mol) **A1**, in 300 ml PEt gelöst, unter Rühren zu einer auf –50°C gehaltenen Lösung von 18.0 g (0.4 mol) Ethylamin, wobei sofort Ethylammoniumchlorid auszufallen beginnt, läßt innerhalb 2 h auf 20°C kommen, erwärmt anschließend vorsichtig weiter, bis überschüssiges Ethylamin entwichen ist, und erhitzt dann noch 0.5 h unter Rückfluß. Weitere Aufarbeitung wie bei **G1** führt in der bei 75°C und 0.01 Torr destillierenden Fraktion zu 4.1 g (23%) **E2**.

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 7.20 g (q, 4H, NCH<sub>2</sub>C), 7.41 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.54 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 8.91 (t, 6H, CCH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H</sub> = 6.6 Hz), 9.88 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 365 M<sup>+</sup>, 58 (Basispeak).

**1,1-Bis(cyclohexylamino)- (E3):** (Rk. 15) Man metalliert ähnlich Rk. 1 19.8 g (0.2 mol) Cyclohexylamin in 200 ml PEt mit 12.8 g (0.2 mol) 15%iger Butyllithiumlösung in Hexan und tropft dazu 34.7 g (0.1 mol) **A1**, in 200 ml PEt/THF (4:1) gelöst, erwärmt 1 h unter Rückfluß, filtriert vom LiCl und engt im Wasserstrahlvakuum ein. **E3** kristallisiert dabei aus und wird durch zweimalige Umkristallisation aus PEt gereinigt. Ausbeute 16.7 g (36%). Lange, rechteckige, farblose Kristalle, die an der Luft langsam zerfließen und leicht löslich in allen inerten organischen Lösungsmitteln sind.

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\tau$  = 7.26 (s, 6H, GeNCH<sub>3</sub>), 7.53 (s, 3H, Si<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 7.75–8.77 (m, 24H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+NH), 9.65 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). – MS: m/e = 374 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>), 276 (Basispeak).

**1,1-Bis(phenylamino)- (E4):** Analog **E3** aus 9.3 g (0.1 mol) Anilin in 100 ml PEt, 6.4 g (0.1 mol) Butyllithiumlösung und 17.35 g (0.05 mol) **A1** in 100 ml PEt/THF (4:1). Das auskristallisierende **E4** wird zweimal aus PEt/Et (4:1) umkristallisiert. Ausbeute 5.36 g (23%). Pulverig-kristallin, schwer löslich in PEt, leicht löslich in Benzol.

MS: m/e = 461 M<sup>+</sup>, 369 M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH (Basispeak).

## Literatur

- 1) 152. Mitt.: U. Wannagat, L. Gerschler, F. Meyer und H. U. Rossée, Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges. **34**, ●● (1982).
- 2) a) K. Lienhard und E. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. **331**, 307 (1964); b) U. Wannagat, O. Smrekar und R. Braun, Monatsh. Chem. **100**, 1916 (1969).
- 3) U. Wannagat, R. Seifert und M. Schlingmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **439**, 83 (1978).
- 4) U. Wannagat, E. Bogusch und R. Braun, J. Organometal. Chem. **19**, 367 (1969).
- 5) U. Wannagat et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) U. Wannagat, D. Mensendieck, F. Rabet und C. Krüger, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 7) U. Wannagat und D. Mensendieck, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 8) U. Wannagat, D. Mensendieck und L. Ernst, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 9) D. Mensendieck, Dissertation Technische Universität Braunschweig, 1981.